

9135WO 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-116702

(43)Date of publication of application : 06.05.1998

(51)Int.Cl.

H01C 7/02
C08K 3/14
C08K 9/06

(21)Application number : 08-270747

(71)Applicant : FURUKAWA ELECTRIC CO
LTD:THE

(22)Date of filing : 14.10.1996

(72)Inventor : SANO KIYOHICO
TATEYAMA TAKAO

(54) PTC COMPOSITION MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the crystalline high-molecular composition material, which has the low resistivity not found in conventional devices and has the PTC (positive temperature coefficient) characteristic with excellent resistance stability after repeating trip-cycle tests.

SOLUTION: This PTC composition material is formed by compounding 550-1,000/pts.wt. of titanium carbide having an average particle diameter of 0.1-5 μ m into 100 pts.wt. of crystalline high molecules. In this case, by performing the surface treatment for the titanium carbide with silane-compound coupling agent the resistance of the PTC composition material after trip-cycle tests can be more stabilized.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(4)

特開平10-116702

5

【0019】本発明に用いられるシラン化合物カップリング剤を前記炭化チタン粉末にカップリングする方法としては、アルコール、水、有機溶媒等の溶媒に前記シラン化合物カップリング剤を添加して前記炭化チタン粉末のスラリーを形成し、乾燥する湿式処理法、溶剤蒸しに直前炭化チタン粉末に前記シラン化合物カップリング剤を添加して攪拌してカップリングする乾式処理法、また、本発明の組成物の調製時に同時に添加するインテグラルブレンド法等があるが、トリップサイクル試験結果でのPTC素子抵抗の安定性は湿式法による表面処理を行うときに最も良い結果が得られ、乾式法がこれに次ぐ。

【0020】本発明の組成物には、必要に応じて酸化防止剤、架橋促進剤、無機充填剤、着色剤等を添加することができる。

【0021】本発明のPTC組成物は、結晶性高分子（アトリスポリマー）に炭化チタン粉末及びその他の添加剤を、ポリマーに十分潤滑力を与えることができる。例えば、パンバリーミキサー、ロールミル、スクリーン押出機等の混練装置を用いて溶融混練して得られ、

【0022】つぎにPTC組成物を用いたPTC素子について説明する。PTC素子の基本構成は、PTC組成物を所望の形状、例えば粒状、円柱状、板状等に成形した成形体とその成形体に接続された少なくとも2個の電極とからなる。PTC素子の構造を表す指標として d/l 比を用いることがあるが（ d ：等価外形 $=2 \times (\text{電極の面積})/\pi$ 、 l ：PTC組成物成形体の平均厚さ）、組成物を薄いフィルム状に成形して、フィルムの上下の面の全面に電極を形成する構造すなわち d/l 比が大きい素子の場合には原理的に抵抗の小さな素子が得られるため、本発明の抵抗の低い組成物を用いて本構造で素子を作成すると極めて低抵抗の素子が作成できる。また、 d/l 比が1前後の構造の素子の場合には抵抗は d/l 比が大きな場合に比べて抵抗は従来の同形のPTC素子と比べてもそれ程小さくはならないが、素子の放熱速度が小さくなるため、本発明の小さな低抵抗の組成物を用いて d/l 比が1前後の構造の素子を作成すると、従来のPTC組成物を用いて同じ抵抗の素子を作った場合に比べてトリップ応答時間を短くすることができるメリットがある。

【0023】電極の作成方法としては、ニッケル、銅等の金属を熱圧着する方法、金属電極、真空蒸着やスパッターや溶射法等で作成する方法や導電性接着剤を介して電極を形成する方法等を用いることができる。中でも金属等を樹脂の融点以上の温度で熱圧着して作成する方法が簡便で経済的である。その場合電解液等の表面を粗面化した金属箔を用いると電極の剥離が防止できるため好ましい。

【0024】

【実施例】以下に実施例をもって本発明の詳細を説明する。

【0025】【実施例1～8、比較例1～5】表1に実施例1～8、表2に比較例1～5のPTC素子構造を示す。その作り方は以下の通りである。

【0026】ニーダにより表1および表2に示した混合比で150℃で乾燥し、ロールミルによってシート状の組成物を得た。金型によって190℃にて加熱し10分間100kg/cm²の圧力で加圧し、そのうち同圧力で室温まで冷却し組成物を0.5mmの均一な厚さに予備成形した。さらにその上下に厚さ25μmの電解ニッケル箔によってPTC組成物層シートをサンドイッチして、金型によって190℃にて加熱し10分間100kg/cm²の圧力で加圧し、そのうち同圧力で室温まで冷却し、電極金箔のラミネートを行った。その後常温で⁶⁰Coのγ線を表1及び表2に示す質量で照射することによって架橋せしめた。その後長さ20mm、幅10mm大きさに該ラミネートシートを切断し、0.95mmの厚さ、長さ30mm、幅10mmの真鍮製の端子をクリーム半田によって、素子電極全体に取り付けて200℃にてクリーム半田を溶融し接続し、エタノールでフラックスの洗浄を行い、100℃で乾燥し、PTC素子を作成した。なお、上記は実施例1～7、比較例1～5のPTC素子であって、実施例8ではPTC組成物層の厚さを3mm、PTC素子の長さを10mm、PTC素子の幅を4mmとした以外は上記と同様に作成した。

【0027】実施例5～7では導電性充填剤として用いる炭化チタン粉末はシラン化合物カップリング剤で表面処理を施したものであるが、この炭化チタン粉末の表面処理は次のようにして行った。水を500g、エタノール500gの混合溶媒にシラン化合物カップリング剤を20g、酢酸を2g溶解した処理液に、炭化チタン粉末を1kg添加して良く攪拌して均一なスラリーを作成し、溶剤を十分に乾燥除去した。

【0028】なお、比較例3、4に用いた炭化チタン粉（平均粒子径20μm）は、T+C-M（大粒子グレード）を280メッシュの篩を用いて粒子径50μm以上の粗大粒子を除いて粒子径の調整を行った。なお、このときの平均粒子径の測定はレーザー回折法で測定した。ただし、それ以外の炭化チタン粉末の平均粒子径はASTM B 330-88に示されているSub Sieve法によって行った。

【0029】以上13種類のPTC素子の各相特性は下記の試験方法により測定した。

【0030】抵抗：常法に従い、温度25℃で測定した。

【0031】抵抗：上記で得られた抵抗から下記の式により算出した。

抵抗値＝（抵抗×PTC組成物層の表面積）/PTC組成物層の厚さ）

(5)

特開平 10-116702

【0032】抵抗変化値：図1に例示するように、PTC素子の初断抵抗（25℃）とトリップ状態後の最大抵抗とから下記の式により算出した。

$$\text{抵抗变化值} = \lg (\text{最大抵抗} / \text{抵抗}(25^{\circ}\text{C}))$$

【0933】トリップサイクル試験後抵抗：十分な大きな電流容量の電線にPTC素子を接続し、PTC素子に直達14Vを導電した。このようにしてトリップ状態にして5分間保持した。その後電源を切り、PTC素子を自然に冷却し、1時間後に室温25℃にてPTC素子の抵

* 抗を測定した。このトリップサイクルを10回繰り返した後の抵抗(25℃)をもってトリップサイクル試験後抵抗とした。なお、初期抵抗との増加比をもって抵抗増加率(%)とした。

【0034】以上の結果を一括して実用例については表1、比較例については表2に示した。

【0935】

【表1】

試験例 1	試験例 2	試験例 3	試験例 4	試験例 5	試験例 6	試験例 7	試験例 8
試験例 1	試験例 2	試験例 3	試験例 4	試験例 5	試験例 6	試験例 7	試験例 8
100	100	50	100	100	100	100	100
500	750	650	900	750	100	100	200
0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
20	20	20	20	20	20	20	20
10	10	10	10	10	10	10	10
50	100	50	100	100	100	100	100
2.8	2.2	2.4	2.0	2.0	2.4	2.0	2.2
(5.11)	(0.09)	(0.16)	(0.26)	(0.08)	(0.10)	(0.08)	(0.11)
8.6	8.1	8.2	8.0	7.2	7.0	8.0	7.6
4.6	2.3	3.0	8.3	2.3	2.8	3.6	6.8
(64)	(23)	(22)	(30)	(15)	(17)	(88)	(9)

① 日本新金鋼 鋼材 JIS-C-007
② 日本新金鋼 鋼材 JIS-C-007
③ 日本新金鋼 鋼材 JIS-C-007
④ 日本新金鋼 鋼材 JIS-C-007
⑤ 日本新金鋼 鋼材 JIS-C-007
⑥ 日本新金鋼 鋼材 JIS-C-007
⑦ 日本新金鋼 鋼材 JIS-C-007
⑧ 日本新金鋼 鋼材 JIS-C-007
⑨ 日本新金鋼 鋼材 JIS-C-007
⑩ 日本新金鋼 鋼材 JIS-C-007

[0036]

【表2】

(6)

特開平10-116702

9

10

組成比	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
炭素比	100	90	100	100	100
炭素比 15% NFR 6.8					
炭素比 15% NFR 8					
炭素比 15% NFR 9					
炭素比 15% NFR 10					
炭素比 15% NFR 11					
炭素比 15% NFR 12					
炭素比 15% NFR 13					
炭素比 15% NFR 14					
炭素比 15% NFR 15					
炭素比 15% NFR 16					
炭素比 15% NFR 17					
炭素比 15% NFR 18					
炭素比 15% NFR 19					
炭素比 15% NFR 20					
炭素比 15% NFR 21					
炭素比 15% NFR 22					
炭素比 15% NFR 23					
炭素比 15% NFR 24					
炭素比 15% NFR 25					
炭素比 15% NFR 26					
炭素比 15% NFR 27					
炭素比 15% NFR 28					
炭素比 15% NFR 29					
炭素比 15% NFR 30					
炭素比 15% NFR 31					
炭素比 15% NFR 32					
炭素比 15% NFR 33					
炭素比 15% NFR 34					
炭素比 15% NFR 35					
炭素比 15% NFR 36					
炭素比 15% NFR 37					
炭素比 15% NFR 38					
炭素比 15% NFR 39					
炭素比 15% NFR 40					
炭素比 15% NFR 41					
炭素比 15% NFR 42					
炭素比 15% NFR 43					
炭素比 15% NFR 44					
炭素比 15% NFR 45					
炭素比 15% NFR 46					
炭素比 15% NFR 47					
炭素比 15% NFR 48					
炭素比 15% NFR 49					
炭素比 15% NFR 50					
炭素比 15% NFR 51					
炭素比 15% NFR 52					
炭素比 15% NFR 53					
炭素比 15% NFR 54					
炭素比 15% NFR 55					
炭素比 15% NFR 56					
炭素比 15% NFR 57					
炭素比 15% NFR 58					
炭素比 15% NFR 59					
炭素比 15% NFR 60					
炭素比 15% NFR 61					
炭素比 15% NFR 62					
炭素比 15% NFR 63					
炭素比 15% NFR 64					
炭素比 15% NFR 65					
炭素比 15% NFR 66					
炭素比 15% NFR 67					
炭素比 15% NFR 68					
炭素比 15% NFR 69					
炭素比 15% NFR 70					
炭素比 15% NFR 71					
炭素比 15% NFR 72					
炭素比 15% NFR 73					
炭素比 15% NFR 74					
炭素比 15% NFR 75					
炭素比 15% NFR 76					
炭素比 15% NFR 77					
炭素比 15% NFR 78					
炭素比 15% NFR 79					
炭素比 15% NFR 80					
炭素比 15% NFR 81					
炭素比 15% NFR 82					
炭素比 15% NFR 83					
炭素比 15% NFR 84					
炭素比 15% NFR 85					
炭素比 15% NFR 86					
炭素比 15% NFR 87					
炭素比 15% NFR 88					
炭素比 15% NFR 89					
炭素比 15% NFR 90					
炭素比 15% NFR 91					
炭素比 15% NFR 92					
炭素比 15% NFR 93					
炭素比 15% NFR 94					
炭素比 15% NFR 95					
炭素比 15% NFR 96					
炭素比 15% NFR 97					
炭素比 15% NFR 98					
炭素比 15% NFR 99					
炭素比 15% NFR 100					

炭素比 15% NFR 6.8
炭素比 15% NFR 8
炭素比 15% NFR 9
炭素比 15% NFR 10
炭素比 15% NFR 11
炭素比 15% NFR 12
炭素比 15% NFR 13
炭素比 15% NFR 14
炭素比 15% NFR 15
炭素比 15% NFR 16
炭素比 15% NFR 17
炭素比 15% NFR 18
炭素比 15% NFR 19
炭素比 15% NFR 20
炭素比 15% NFR 21
炭素比 15% NFR 22
炭素比 15% NFR 23
炭素比 15% NFR 24
炭素比 15% NFR 25
炭素比 15% NFR 26
炭素比 15% NFR 27
炭素比 15% NFR 28
炭素比 15% NFR 29
炭素比 15% NFR 30
炭素比 15% NFR 31
炭素比 15% NFR 32
炭素比 15% NFR 33
炭素比 15% NFR 34
炭素比 15% NFR 35
炭素比 15% NFR 36
炭素比 15% NFR 37
炭素比 15% NFR 38
炭素比 15% NFR 39
炭素比 15% NFR 40
炭素比 15% NFR 41
炭素比 15% NFR 42
炭素比 15% NFR 43
炭素比 15% NFR 44
炭素比 15% NFR 45
炭素比 15% NFR 46
炭素比 15% NFR 47
炭素比 15% NFR 48
炭素比 15% NFR 49
炭素比 15% NFR 50
炭素比 15% NFR 51
炭素比 15% NFR 52
炭素比 15% NFR 53
炭素比 15% NFR 54
炭素比 15% NFR 55
炭素比 15% NFR 56
炭素比 15% NFR 57
炭素比 15% NFR 58
炭素比 15% NFR 59
炭素比 15% NFR 60
炭素比 15% NFR 61
炭素比 15% NFR 62
炭素比 15% NFR 63
炭素比 15% NFR 64
炭素比 15% NFR 65
炭素比 15% NFR 66
炭素比 15% NFR 67
炭素比 15% NFR 68
炭素比 15% NFR 69
炭素比 15% NFR 70
炭素比 15% NFR 71
炭素比 15% NFR 72
炭素比 15% NFR 73
炭素比 15% NFR 74
炭素比 15% NFR 75
炭素比 15% NFR 76
炭素比 15% NFR 77
炭素比 15% NFR 78
炭素比 15% NFR 79
炭素比 15% NFR 80
炭素比 15% NFR 81
炭素比 15% NFR 82
炭素比 15% NFR 83
炭素比 15% NFR 84
炭素比 15% NFR 85
炭素比 15% NFR 86
炭素比 15% NFR 87
炭素比 15% NFR 88
炭素比 15% NFR 89
炭素比 15% NFR 90
炭素比 15% NFR 91
炭素比 15% NFR 92
炭素比 15% NFR 93
炭素比 15% NFR 94
炭素比 15% NFR 95
炭素比 15% NFR 96
炭素比 15% NFR 97
炭素比 15% NFR 98
炭素比 15% NFR 99
炭素比 15% NFR 100

【0037】実施例1～4および、比較例1～4はいずれも導電性充填剤として炭化チタン粉末を用いたPTC組成物から作成したPTC素子である。実施例1～4では、いずれも良好な初期抵抗、比抵抗、抵抗変化係数を示し、かつトリップサイクル試験後の抵抗も変化が少なかったことがわかる。比較例1～4では、初期抵抗、比抵抗、抵抗変化係数は良好な値であるが、トリップサイクル試験後の抵抗が大幅に増大し、実用上問題であることがわかる。

【0038】比較例5は従来使用されているカーボンブラックを用いたPTC組成物から作成したPTC素子で

あるが、実施例1～4と同一の素子構造であるにもかかわらず、実施例1～4と比較して初期抵抗、比抵抗が高く、抵抗変化係数がかなり小さいことがわかる。

【0039】実施例5、6、7はシラン化合物カップリング剤で表面処理した炭化チタン粉末を導電性充填剤として用い、この充填剤を750～900重量部添加したPTC組成物から作成したPTC素子についてである。実施例5、6、7では、いずれも良好な初期抵抗、比抵抗、抵抗変化係数を示し、かつトリップサイクル試験後の抵抗も変化が少なかったが、さらに、シラン化合物カップリング剤による炭化チタン粉末の表面処理によって、

特開平10-116702

(7)

17

11

トリップサイクル試験後のPTC素子抵抗の安定化がはかられたことがわかる。なお、実施例5、6と実施例7の結果を比較すれば、ビニル基のような反応性不飽和基を含むシラン化合物カップリング剤以外のシラン化合物カップリング剤を用いた場合には、トリップサイクル試験結果への改良効果が一層大きくなることわかる。

【0040】実施例8では、他の実施例と比較して初期抵抗とトリップサイクル試験後の抵抗値が大きい。これはPTC素子の構造が異なるためであって、比較抵抗は低く、トリップサイクル試験後の抵抗増加率も他の実施例と同じレベルであることがわかる。実施例8では、さらにトリップサイクル応答時間、すなわちトリップサイクル試験にて電源をONしたときからトリップ状態となるまでの時間の測定を行った。得られた結果は12秒であり、比較のためにカーボンブラックを導電性充填剤に用いたPTC組成物よりなる比較例5では24秒であつた。

また、比較例5は真平な構造ではあるが、初期抵抗が実施例8とほぼ同一である。このことから実施例8は過電流に対して応答性が従来のPTC素子に比べて優れていることが明らかとなった。

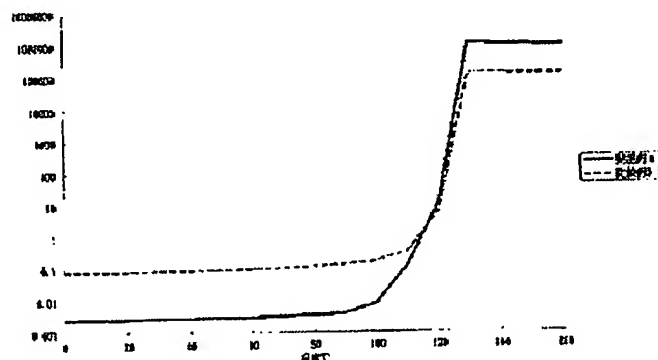
【0041】

【発明の効果】以上から明らかなように、本発明のPTC組成物は従来にはない低い比抵抗を有し、繰り返しトリップサイクル試験後の抵抗の安定性に優れる。従って、大きな電力スイッチングを行う過電流保護素子やトリップ応答の早い過電流保護素子が製造できる。PTC特性の過電流保護素子の利用分野を広げることができるため工業的利用価値は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のPTC組成物を用いたPTC素子抵抗の温度変化のグラフ

【図1】



JP,10-116702,A

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the resin constituent which has the PTC property (right temperature coefficient property) which increases rapidly, when resistance arrives at a specific temperature field. It is low resistance in an ordinary state in more detail, and is related with the PTC resin constituent which was moreover repeatedly excellent in the repeatability of the resistance at the time of switching operation.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the PTC element using the resin constituent or it which has the PTC property of carrying out restoration distribution of the conductive powder, such as carbon black metallurgy group powder, in crystalline polymers, such as polyethylene or polypropylene, is well-known. For example, it is indicated by JP,50-33707,B, JP,4-167501,A, etc. about carbon black, and is indicated by JP,5-47503,A etc. about the metal powder.

[0003] As mentioned above, in the PTC constituent which made the crystalline polymer carry out restoration distribution of the conductive powder, since the interval of the powder of the conductive powder distributed in it in order that a crystalline polymer might show cubical expansion rapidly in the melting point increases and the contact resistance between powder increases rapidly, a PTC property is produced. In the above-mentioned well-known PTC constituent adapting such a principle, the problem to which change of resistance becomes large was in the inside where the crystal of a crystalline polymer repeats dissolution and solidification.

[0004] In order to solve the above-mentioned problem, carbon black is used as conductive powder and making the crystalline polymer as a matrix resin construct a bridge using a silane compound cross linking agent is proposed (JP,2-140902,A).

[0005] The report used as a PTC constituent as a new attempt on the other hand as conductive powder which carries out restoration distribution at a crystalline polymer using conductive inorganic powder other than carbon black metallurgy group powder, for example, a titanium carbide, way-ized titanium, way-ized zircon, way-ized niobium, ** -ized niobium, a ** -ized tungsten, ** -ized molybdenum, etc. is made (J. Material Science 26,145 (1991)).

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, the performance demanded as a PTC constituent shows a resistance change rapid [the standup of a PTC property], and big, and needs for the initial resistance by the ordinary state to be small moreover. It is required that there is no change in the property stability after repeat switching operation (trip cycle examination), especially resistance in application sides, such as a PTC element for overcurrent protections which furthermore requires big switching power in recent years. The specific resistance in ordinary temperature is below 0.5-ohm \times cm, and change of resistance

before and after switching temperature is 106 or more, and concrete desired value is that resistance does not change after repeat switch INGU operation (trip cycle examination). What is simultaneously satisfied [with the conventional example mentioned above] of the above-mentioned demand was not obtained. this invention aims at offering the PTC constituent with which are satisfied of the above-mentioned requirements.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In this invention, the PTC constituent which the titanium-carbide powder 550 of 0.1-5 micrometers of mean particle diameters - the 1000 weight sections are blended to the crystalline-polymer 100 weight section, and is characterized by the bird clapper is offered.

[0008] For the PTC constituent of this invention, change of resistance before and after switching temperature is 106. While the above good PTC property is shown, the resistance after about [that the specific resistance in the temperature below switching is a low value very much], a trip cycle examination, etc. is remarkable, and stable. Therefore, the overcurrent-protection element by which the element property that big switching power is required was stabilized with the constituent of this invention can be completed.

[0009] With the constituent of this invention, the resistance after a trip cycle examination is stabilized as mentioned above, and although the reason which stopped being able to increase easily is not solved enough, it is thought that the following phenomena compound and the effect is demonstrated. That is, the conventional PTC element is the constituent which added the titanium carbide below the 500 weight sections to the matrix polymer 100 weight section, and if the surface energy of a titanium carbide also compares the bottom with carbon black etc. and it will be put on a trip state since it is high, wetting to matrix polymer will advance. Even if a trip state is dispelled and cooled as a result, while the relation between titanium-carbide powder (percolation) advanced in the somewhat imperfect state and has repeated it many times, it is thought that it is for resistance to go up. Since the low molecular weight constituent and side-chain portion in the matrix polymer which participates for getting wet are limited concentration on the other hand when the concentration of a titanium carbide becomes to the matrix polymer 100 weight section more than the 550 weight sections like this invention, wetting will not advance. Moreover, if a mean particle diameter adds 0.1 or 5-micrometer titanium-carbide powder more than the 550 weight sections to the crystalline-polymer 100 weight section, extraordinary difficulty will follow on kneading (the viscosity of a constituent rises). Since the adhesion to the surface of metal of ductility or a mixer declines, as a result of the restraint nature of the position of a matrix polymer becoming high around the aforementioned titanium carbide and movement of a matrix crystal stopping being able to happen easily at the time of a trip, stabilization of resistance arises. When resistance was stable, since there are few increases in resistance, with the constituent of this invention, it is considered that from which the thing of good resistance is obtained to resistance having gone up and original good specific resistance not having been conventionally, obtained by the temperature history under manufacture.

[0010]

[Embodiments of the Invention] The crystalline polymer used as matrix polymer in the PTC constituent of this invention can use the mixture of not only a simple substance but two or more crystalline polymers, and its degree of crystallinity is [10% or more of crystalline polymer] effective. If the crystalline polymer used for this invention is illustrated, polyolefines, such as ethylene system copolymers, such as polyethylene, such as a high density polyethylene, a medium density polyethylene, and a low density polyethylene, or an ethylene vinylacetate copolymer, and an ethylene-ethyl acrylate copolymer, and polypropylene, a thermoplastic polyamide, a thermoplastic polyester, a polyvinylidene fluoride, etc. will be mentioned.

[0011] The crystalline polymer used for this invention can construct a bridge, after blending titanium-carbide powder etc. If bridge formation processing is carried out, since it can prevent destruction of the PTC element by unusual heating and the proof-pressure property of a PTC element can be raised, it is desirable. The above-mentioned bridge formation is good by any methods, such as the electron ray constructing-bridge method usually performed, the chemistry constructing-bridge method by organic peroxide, and the silane constructing-bridge method by the silane compound cross linking agent.

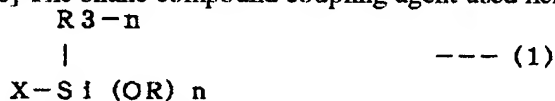
[0012] Although the titanium-carbide powder used for this invention does not interfere by the titanium carbide usually available from a commercial scene, the mean particle diameter is adjusted to 0.1-5 micrometers. The reason which the mean particle diameter set to 0.1 or 5 micrometers is because the manufacture method is difficult for a thing 0.1 micrometers or less and it is difficult to receive. Moreover, it is because the stability of resistance by trip cycle examination is not fully acquired even if it carries out extensive addition in the case of 5 micrometers or more.

[0013] The addition of the aforementioned titanium-carbide powder is the 550 - 1000 weight section to the aforementioned crystalline-polymer 100 weight section. Under in the 550 weight sections, when the stability of resistance by trip cycle examination becomes bad and the 1000 weight sections are exceeded, it is because kneading becomes very difficult.

[0014] In addition, for the aforementioned titanium-carbide powder, a mean particle diameter is 5 micrometers. The following, since it is an impalpable powder comparatively, even if it adds more than the 600 weight sections to the crystalline-polymer 100 weight section by performing surface treatment, a fluidity does not become bad, but it becomes easy to make a constituent into the shape of a thin sheet. On the other hand, although an addition can be increased if MFR of the aforementioned crystalline polymer is enlarged, since kneading work becomes difficult on the contrary by the resin of not much big MFR, even for example, a 850 weight sections grade is the limitation of an addition only in adjustment of MFR.

[0015] In the constituent of this invention, the titanium-carbide powder which carried out surface treatment of the titanium-carbide powder by the silane compound coupling agent in order to carry out high restoration combination at a crystalline polymer is blended, or it is desirable to blend the specified quantity of a silane compound coupling agent with titanium-carbide powder. While being able to increase the addition to a crystalline polymer by carrying out surface treatment, stabilization of resistance by trip cycle examination can be improved further.

[0016] The silane compound coupling agent used here is a general formula (1).



the inside of a formula, and n -- the integer of 2 or 3, and R -- a methyl group or an ethyl group, and X -- an alkyl group -- the organic machine which has an alkyl-halide machine, a vinyl group, an amino group, a sulfhydryl group, etc. -- it is -- it is expressed -- Methyl trimethoxysilane, ethyl trimethoxysilane, TORIFUTSU-ized propyltrimethoxysilane, Vinyltrimethoxysilane, a vinyl ethoxy silane, a BINIRUTORI (ethoxy methoxy) silane, gamma-methacryloxy propyl trimethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyl trimethoxysilane, N-beta-(aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta-(aminoethyl) gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, gamma-chloropropyltrimethoxysilane, etc. are mentioned.

[0017] In the above-mentioned silane compound coupling agent, since the effect which raises the stability of resistance by trip cycle examination is large, the coupling agent which does not

contain a unsaturated bond rather than the coupling agent containing functional groups, such as a vinyl group including a unsaturated bond, an acryloyl machine, and a methacryloyl machine, is an especially desirable coupling agent.

[0018] As an amount of surface treatment of the aforementioned silane compound coupling agent, the weight ratio 0.001 or the range of 0.01 is desirable to the aforementioned titanium-carbide powder. It is because the effect of surface treatment will only be saturated to an addition if 0.001 or less exceed 0.01 rather than it is [and] enough as the effect of surface treatment at a weight ratio as for an addition. However, since the superfluous portion of a silane compound coupling agent volatilizes, or reacts with the moisture in air and changes to a silanol compound, checking the PTC property of the constituent of this invention has them [few] Since there is an advantage to which the fluidity of a constituent improves compared with the case of unsettled titanium-carbide powder, and a fabricating operation becomes easy when the titanium-carbide powder which carried out surface treatment by the silane compound coupling agent is used, an addition can be enlarged. However, since kneading will become difficult if an addition surpasses the 1000 weight sections to the matrix polymer 100 weight section, it is not desirable.

[0019] As a method of carrying out distributor shaft coupling of the silane compound coupling agent used for this invention to the aforementioned titanium-carbide powder Add the aforementioned silane compound coupling agent to solvents, such as alcohol, water, and an organic solvent, and the slurry of the aforementioned titanium-carbide powder is formed. Although there are a wet process method to dry, a dry type approach which adds to the direct aforementioned titanium-carbide powder, and agitates and carries out distributor shaft coupling of the aforementioned silane compound coupling agent without a solvent to it, the integral blending method simultaneously added at the time of kneading of the constituent of this invention When the stability of the PTC element resistance by the trip cycle test result performs surface treatment by the wet method, the best result is obtained, and dry process ranks second to this.

[0020] In the constituent of this invention, an antioxidant, a bridge formation accelerator, an inorganic bulking agent, a coloring agent, etc. can be added if needed.

[0021] The PTC constituent of this invention can give titanium-carbide powder and other additives to a crystalline polymer (matrix polymer), and can give shearing force to polymer enough, for example, using kneading equipments, such as a Banbury mixer, a roll mill, and a screw die pressing appearance machine, melting kneading is carried out and it is obtained.

[0022] The PTC element which next used the PTC constituent is explained. The basic composition of a PTC element consists of at least two electrodes connected to the Plastic solid which fabricated the PTC constituent to the shape of a desired configuration, for example, a cylinder, and a pillar, the tabular, etc., and its Plastic solid. Although a d/t ratio may be used as an index showing the structure of a PTC element (d : equivalent appearance $= 2 \times$ (area of an electrode) $/ \pi$) one half, average thickness of a t:PTC constituent Plastic solid), a constituent is fabricated in the shape of [thin] a film. Since the small element of resistance is theoretically obtained when it is a large element, the structure, i.e., the d/t ratio, which forms an electrode all over the field of the upper and lower sides of a film, if an element is created with this structure using the low constituent of resistance of this invention, the element of very low resistance can be created. Moreover, although it does not become so small even if resistance compares with the conventional isomorphous PTC element compared with the case where the d/t ratio of resistance is big when a d/t ratio is the element of the structure before and behind one, since the thermolysis speed of an element becomes small, When a d/t ratio creates the element of the structure before and behind one using the constituent of the small specific resistance of this invention, there is a merit which can shorten the trip response time compared with the case where the element of the same resistance is made using the

conventional PTC constituent.

[0023] The method of creating metals, such as nickel and copper, as the creation method of an electrode by the method, the metal electrode, the vacuum deposition and the spatter which carry out thermocompression bonding, the spraying process, etc., the method of forming an electrode through an electroconductive glue, etc. can be used. The method of carrying out thermocompression bonding of the metallic foil etc., and creating it at the temperature beyond the melting point of a resin, especially, is simple, and economical. In this case, since exfoliation of an electrode can be prevented if the metallic foil which split-face-ized front faces, such as an electrolysis foil, is used, it is desirable.

[0024]

[Example] The detail of this invention is explained with an example below.

[0025] [Examples 1-8 and examples 1-5 of comparison] Examples 1-8 are shown in Table 1, and the PTC element structure of the examples 1-5 of comparison is shown in Table 2. The way of making is as follows.

[0026] It kneaded at 150 degrees C with the mixing ratio shown in Table 1 and 2 with the kneader, and the sheet-like constituent was obtained by the roll mill. It heats at 190 degrees C with metal mold, and is 100 kg/cm² during 10 minutes. It pressurized by the pressure, and cooled to the room temperature by the after said pressure, and the constituent was preformed in uniform thickness of 0.5mm. Furthermore, a PTC constituent layer sheet is sandwiched with an electrolysis nickel foil with a thickness of 25 micrometers in the upper and lower sides, and it heats at 190 degrees C with metal mold, and is 2kg [100 //cm] for 10 minutes. It pressurized by the pressure, and cooled to the room temperature by the after said pressure, and the electrode metal was laminated. The bridge was made to construct by irradiating with the dosage which shows the gamma ray of 60Co(es) in Table 1 and 2 in ordinary temperature after that. The terminal with the thickness of 0.05mm, a length [of 30mm], and a width of face of 10mm made from brass was attached in the whole element electrode with cream solder, and at 200 degrees C, cream solder was fused, it connected [this lamination sheet was cut after that in a length of 20mm and width-of-face a size of 10mm, and], flux was washed by ethanol, it dried at 100 degrees C, and the PTC element was created. In addition, the above is the PTC element of examples 1-7 and the examples 1-5 of comparison, and created PTC constituent layer thickness like the above in the example 8 except having set width of face of 10mm and a PTC element to 4mm for the length of 3mm and a PTC element.

[0027] In the examples 5-7, although the titanium-carbide powder used as a conductive bulking agent performed surface treatment by the silane compound coupling agent, surface treatment of this titanium-carbide powder was performed as follows. 1kg of titanium-carbide powder could be added in the processing liquid which dissolved [water] 20g and 2g of acetic acids for the silane compound coupling agent in the mixed solvent (500g and ethanol 500g), it stirred, the uniform slurry was created, and dryness removal of the solvent was fully carried out.

[0028] In addition, the screen of 280 meshes is used for the titanium-carbide powder (20 micrometers of mean particle diameters) used for the examples 3 and 4 of comparison for TiC-M (large drop child grade), and it is 50 micrometers of particle diameters. The particle diameter was adjusted except for the above big and rough particle. In addition, measurement of the mean particle diameter at this time was measured by the laser diffraction scattering method. However, the mean particle diameter of the other titanium-carbide powder is ASTM. B Sub shown in 330-88 It carried out by the Sieve method.

[0029] The various properties of 13 kinds of PTC elements were measured by the following test method above.

[0030] Resistance: According to the conventional method, it measured at the temperature of 25 degrees C.

[0031] Specific resistance: It computed by the following formula from the resistance obtained above.

Specific resistance = (the surface area / PTC constituent layer thickness of a resistance x PTC constituent layer)

[0032] Resistance change value: It computed by the following formula from initial resistance (25 degrees C) of a PTC element, and the maximum resistance after a trip state so that it might illustrate to drawing 1 .

Resistance change value = log (the maximum resistance / resistance (25 degrees C))

[0033] After [a trip cycle examination] resistance: The PTC element was connected to the power supply of sufficiently big current capacity, and direct-current 14V were energized for the PTC element. Thus, it changed into the trip state and held for 5 minutes. The power supply was shut off after that, the PTC element was cooled automatically, and resistance of a PTC element was measured at the room temperature of 25 degrees C 1 hour after. It considered as the resistance after a trip cycle examination with the resistance (25 degrees C) after repeating this trip cycle 10 times. In addition, it considered as the resistance rate of increase (%) with the increase ratio with initial resistance.

[0034] The above result was collectively shown [example] in Table 2 about Table 1 and the example of comparison.

[0035]

[Table 1]

9135w0 3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-116702

(43) 公開日 平成10年(1998)5月6日

(51) Int. Cl.⁴ 国際符号
 H01C 7/02
 C08K 3/14
 9/06

F I
 H01C 7/02
 C08K 3/14
 9/06

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-270747

(22) 出願日 平成8年(1996)10月14日

(71) 出願人 000005290
 古河電気工業株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
 (72) 発明者 佐野 清彦
 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古
 河電気工業株式会社内
 (72) 発明者 館山 幸雄
 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古
 河電気工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 PTC組成物

(57) 【要約】

【課題】 従来になく低い比抵抗を有し、繰り返しトリップサイクル試験後の抵抗の安定性に優れたPTC特性を有する結晶性高分子組成物を提供する。

【解決手段】 結晶性高分子100重量部に対して平均粒子径0.1～5μmの炭化チタン粉末550～1000重量部が配合されてなることを特徴とするPTC組成物である。前記炭化チタン粉末をシリラン化合物カップリング剤で表面処理することにより、前記PTC組成物のトリップサイクル試験後の抵抗をさらに安定化することが出来る。

(2)

特開平10-116702

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性高分子100重量部に対して平均粒子径0.1～5μmの炭化チタン粉末550～1000重量部が配合されてなることを特徴とするPTC組成物。

【請求項2】 前記結晶性高分子が架橋処理されていることを特徴とする請求項1記載のPTC組成物。

【請求項3】 前記炭化チタン粉末がシラン化合物カップリング剤で表面処理されていることを特徴とする請求項1または2に記載のPTC組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、抵抗が特定の温度領域に達すると急激に増大するPTC特性（正温度係数特性）を有する樹脂組成物に関する。さらに詳しくは室温で低抵抗であって、しかも繰り返しスイッチング動作時の抵抗の再現性に優れたPTC樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリエチレンまたはポリプロピレンなどの結晶性高分子に、カーボンブラックや金属粉末などの導電性粉末を充填分散させたPTC特性を有する樹脂組成物あるいはそれを用いたPTC素子は公知である。例えば、カーボンブラックについては特公昭50-33707号、特開平4-167501号などに、金属粉末については特開平5-47503号などに開示されている。

【0003】 上記のように結晶性高分子に導電性粉末を充填分散させたPTC組成物では、PTC特性は結晶性重合体がその融点において急激に液体状態を示すために、その中に分散された導電性粉末の粉末同士の間隔が増大して粉末間の接触抵抗が急激に増大するために生ずる。このような現象を応用した上記の公知のPTC組成物では結晶性高分子の結晶が融解、固化を繰り返すうちに抵抗の変化が大きくなる問題があった。

【0004】 上記の問題を解決するために、カーボンブラックを導電性粉末として使用し、マトリックス樹脂としての結晶性高分子をシラン化合物系樹脂剤を使用して架橋させることが提案されている（特開平2-140902号）。

【0005】 一方、新しい試みとして結晶性高分子に充填分散させる導電性粉末として、カーボンブラックや金属粉末以外の導電性無機粉末、例えば炭化チタン、ほう化チタン、ほう化ジルコン、ほう化ニオブ、硅化ニオブ、硅化タングステン、硅化モリブデンなどを使用してPTC組成物とする報告がなされている（J. Material Science 26, 145（1991））。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、PTC組成物として要求される性能はPTC特性の立ち上がりが急

2

激で大きな抵抗変化を示し、しかも常温での初期抵抗が小さいことが必要である。さらに近年では、大きなスイッチング電力を要求する過電流保護用PTC素子などの応用面で、繰り返しスイッチング動作（トリップサイクル試験）後の特性安定性、特に抵抗に変化のないことが要求されている。具体的な要求値は、常温での比抵抗が0.5Ωcm以下で、スイッチング温度の前後での抵抗の変化が10%以上で、かつ繰り返しスイッチング動作（トリップサイクル試験）の後に抵抗が変化しないことである。上述した従来例では上記の要求を同時に満足するものが得られていなかった。本発明は上記の要求事項を満足するPTC組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明においては、結晶性高分子100重量部に対して平均粒子径0.1～5μmの炭化チタン粉末550～1000重量部が配合されてなることを特徴とするPTC組成物が提供される。

【0008】 本発明のPTC組成物は、スイッチング温度の前後での抵抗の変化が10%以上の良好なPTC特性を示すとともに、スイッチング以下の温度での比抵抗が極めて低い値であるばかりか、トリップサイクル試験等の後の抵抗が著しく安定なものである。従って、本発明の組成物によって、大きなスイッチング電力を要求される素子特性の安定した過電流保護素子等を完成することができ。

【0009】 本発明の組成物にて、上記のようにトリップサイクル試験後の抵抗が安定し、増大しにくくなった理由は十分説明されていないが、以下の現象が複合して効果を発現しているものと考えられる。すなわち、従来のPTC素子は炭化チタンをマトリックスポリマー100重量部に対して500重量部以下添加した組成物であり、しかも炭化チタンの表面エネルギーはカーボンブラック等と比較すると高いため、トリップ状態に置かれるとマトリックスポリマーへの濡れが進行する。その結果トリップ状態が解かれ冷却されても炭化チタン粉末間のつながり（パーコレーション）が少し不完全な状態に進行し、それを多回数繰り返している間に抵抗が上昇していくためであると考えられる。一方、本発明のように炭化チタンの濃度がマトリックスポリマー100重量部に対して550重量部以上になると、濡れに匹敵するマトリックスポリマー中の低分子成分や微粒子部分が有限の濃度であるため、濡れが進行しなくなる。また平均粒子径が0.1ないし5μmの炭化チタン粉を結晶性高分子100重量部に対して550重量部以上添加すると便に異常な困難が伴う（組成物の粘度が上昇し、延性や模合際の金属表面への接着力が低下する）ことから、前記炭化チタンの周囲にマトリックスポリマーの位置の拘束性が高くなりトリップ時にマトリックス結晶の移動が起こりにくくなる結果抵抗の安定化が生じ、抵抗が安定化した

(3)

特開平10-116702

3

ことによって従来は製造中の温度範囲によって抵抗が上昇してしまい本来の良好な抵抗が得られなかったのに対して、本発明の組成物では抵抗の増加が少ないため良好な抵抗のものが得られるものと考察される。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のPTC組成物におけるマトリックスポリマーとして用いられる結晶性高分子は単体ばかりでなく複数の結晶性高分子の混合物を用いることができ、結晶化度が10%以上の結晶性高分子が効果的である。本発明に用いられる結晶性高分子を例示すれば、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレンなどのポリエチレン類、またはエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体などのエチレン系共重合体、ポリプロピレン等のポリオレフィン、熱可塑性ポリアミド、熱可塑性ポリエステル、ポリブタジエンなどが挙げられる。

【0011】本発明に用いられる結晶性高分子は、炭化チタン粉末等を配合してから架橋することができる。架橋処理すると、電気加熱によるPTC素子の破損を防止でき、PTC素子の耐圧特性を向上させることができるので望ましい。上記の架橋は通常行われる高圧架橋法、有機過氧化物による化学架橋法、シラン化合物架橋剤によるシラン架橋法などいずれの方法によってもよい。

【0012】本発明に用いられる炭化チタン粉末は通常市場から入手可能な炭化チタンで差し支えないが、その平均粒子径を0.1~5μmに調整する。平均粒子径が0.1ないし5μmとした理由は、0.1μm以下のものは

R₃-n

|

X-S1 (OR) n

(式中、nは2または3の整数、Rはメチル基またはエチル基、Xはアルキル基、ハロゲン化アルキル基、ビニル基、アミノ基、メルカプト基等を有する有機基である)で表される。メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、トリブチルプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリ(エトキシメトキシ)シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0017】上記のシラン化合物カップリング剤の中では、不飽和結合を含むビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの官能基を含有するカップリング剤よ

*のは製造方法が難しく入手が困難であるためである。また、5μm以上の場合大量添加してもトリップサイクル試験での抵抗の安定性が十分に得られないためである。

【0013】前記炭化チタン粉末の添加量は前記結晶性高分子100重量部に対して550~1000重量部である。550重量部未満ではトリップサイクル試験での抵抗の安定性が悪くなり、1000重量部を超えると抵抗が非常に困難になるためである。

【0014】なお、前記炭化チタン粉末は、平均粒子径が5μm以下と比較的微粉末であるため、表面処理を行うことで結晶性高分子100重量部に対して600重量部以上添加しても流動性が悪くならず、組成物を固いシート状にすることが容易となる。一方、前記結晶性高分子のMFRを大きくすると添加量を増加できるが、あまり大きなMFRの樹脂ではかえって混練作業が困難になるため、MFRの調整だけでは例えば850重量部程度までで添加量の限界である。

【0015】本発明の組成物においては、炭化チタン粉末を結晶性高分子に高充填配合するため、シラン化合物カップリング剤で表面処理した炭化チタン粉末を配合する。もしくは炭化チタン粉末と共にシラン化合物カップリング剤の所定量を配合することが好ましい。表面処理することにより結晶性高分子への添加量が增大できるとともにトリップサイクル試験での抵抗の安定化をさらに向上することができる。

【0016】ここに用いられるシラン化合物カップリング剤は、一般式(1)

--- (1)

りも、不飽和結合を含有しないカップリング剤は、トリップサイクル試験での抵抗の安定性を高める効果が大きいので、特に好ましいカップリング剤である。

【0018】前記シラン化合物カップリング剤の表面処理量としては、前記炭化チタン粉末に対して重量比0.001ないし0.01の範囲が好ましい。添加量が重量比で0.001以下では表面処理の効果が十分ではなく、また0.01を超えると表面処理の効果が添加量に対して飽和するだけであるからである。しかしながらシラン化合物カップリング剤の過剰部分は揮発するか空気中の水分と反応してシラノール化合物に変化するため、本発明の組成物のPTC特性を阻害することは少ない。シラン化合物カップリング剤で表面処理した炭化チタン粉末を用いると、未処理の炭化チタン粉末の場合に比べ組成物の流動性が向上し成形加工が容易になる利点があるため、添加量を大きくすることができる。しかしながら、マトリックスポリマー100重量部に対して添加量が1000重量部をこえると抵抗が高くなるので好ましくない。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.